

6/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003976080

WPI Acc No: 1984-121624/198420

XRAM Acc No: C84-051349

XRPX Acc No: N84-090015

(Meth)acryloyl gp.-contg. polyester - prep'd. from polyalkylene glycol ether dicarboxylic acid, hydroxy-alkylated polyhydric aliphatic alcohol and (meth)acrylic acid

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: BENDSZUS O; BRINKMEYER H; NEUHAUS K F; PERREY H

Number of Countries: 006 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3241264	A	19840510	DE 3241264	A	19821109	198420 B
EP 111138	A	19840620	EP 83110781	A	19831028	198425
EP 111138	B	19860924				198639
DE 3366474	G	19861030				198645

Priority Applications (No Type Date): DE 3241264 A 19821109

Cited Patents: DE 2651507; EP 54105; GB 2025996; US 4035320; US 4281172

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3241264 A 33

EP 111138 A G

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL

EP 111138 B G

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL

Abstract (Basic): EP 111138 A

Polyesters containing (meth)acryloyl groups and having the general formula $(Ac)_x T-D-P-D-T(Ac)_y$ (I) wherein Ac denotes an acryloyl or methacryloyl radical, x and y are identical or different and each denotes a number from 2 to 5, T denotes at least one 3- to 6-valent radical of an alkoxylated 3- to 6-hydric aliphatic saturated alcohol, an average of at least 2 mole of ethylene oxide and/or propylene oxide units having been added on per hydroxyl group of the alcohol, D denotes a 2-valent radical of a saturated or unsaturated aliphatic C3-C10 dicarboxylic acid or of a cycloaliphatic, araliphatic or aromatic C8-C10 dicarboxylic acid, or mixtures thereof, the radical is theoretically formed from the aforementioned dicarboxylic acid, minus the HO groups in the carboxyl groups, and P denotes a radical of the general formula $(O-CH_2-(R')CH)n-O-$ (II) in which R1 = H or CH3 or mixtures thereof and n = a number from 8 to 100. (10pp)

DE 3241264 A

New polyesters have formula

$(Ac)_x T-D-P-D-T(Ac)_y$ (I)

(Ac is (meth)acryloyl; x, y each is 2-5; T is at least one 3- to 6-valent residue of a hydroxyalkylated 3- to 6-hydric aliphatic satd.

alcohol, formed from the alcohol depleted by the active H atoms in the OH gps.; D is a 2-valent residue of (un)satd. aliphatic 3-10C dicarboxylic acid or a cycloaliphatic, araliphatic or aromatic 8-10C dicarboxylic acid, or their mixts., formed from the dicarboxylic acid depleted by the OH gps. in the -COOH gps.; and P is a gp. of formula (O-CH₂-CHR')_b-O-, (II), in which R' is H and/or CH₃ and n is 8-100).

The use of (I) as radiation-hardenable surfactants in aq. dispersions or emulsions of radiation-hardenable compsns. is claimed. The dispersions or emulsions are used as coating compsns., e.g. on wood, plastics, mineral materials, paper, felts, woven and nonwoven fabrics, rubber articles and photographic materials. The dispersions can also be used as binders for printing inks, magnetic tapes and in the prodn. of photo-relief printing plates or photoresists.

The use of standard, external surfactants and of reactive, radiation-hardenable diluents and solvents can be obviated in using (I) as surfactants in the prepn. of aq. dispersions or emulsions of esp. radiation-hardenable (meth)acryloyl gp.-contg. prepolymers. The radiation-hardened films obtnd. from the dispersions have high resistance to hydrolysis and their hardness is at least as high as that of the films prepnd. from the pure radiation-hardened prepolymers.

0/0

Title Terms: METHO; ACRYLYL; GROUP; CONTAIN; POLYESTER; PREPARATION; POLY; ALKYLENE; GLYCOL; ETHER; DI; CARBOXYLIC; ACID; HYDROXY; ALKYLATED; POLY; HYDRIC; ALIPHATIC; ALCOHOL; METHO; ACRYLIC; ACID

Index Terms/Additional Words: METHACRYLOYL

Derwent Class: A23; A82; A89; F06; G02; G06; P83; P84

International Patent Class (Additional): C08G-063/46; C08J-007/04; C08L-067/00; C09D-003/68; C09D-005/02; C09D-011/10; G03C-011/08; G03F-007/26

File Segment: CPI; EngPI

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(20) Offenlegungsschrift
(11) DE 3241264 A1

(51) Int. Cl. 3:
C08G 63/46

C 08 G 63/66
C 08 L 67/00
C 09 D 3/68
C 09 D 5/02
C 08 J 7/04
G 03 C 11/08
G 03 F 7/26
C 09 D 11/10

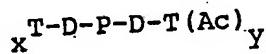
(71) Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
Brinkmeyer, Hermann, Dr.; Neuhaus, Karl-Friedrich,
Dr.; Perrey, Hermann, Dr.; Bendszus, Otto,
Dipl.-Ing.Chem.-Ing., 4150 Krefeld, DE

Deutschlandamt

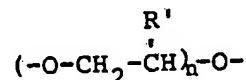
(54) (Meth)Acryloylgruppen enthaltende Polyester und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft (Meth)Acryloylgruppen enthaltende
Polyester der allgemeinen idealisierten Formel (I)



mit R' = H oder CH₃ oder deren Mischungen und
n = eine Zahl von 8 bis 100.
Die Polyester der Formel (I) werden als strahlenhärtbare,
oberflächenaktive Mittel in wässrigen Dispersionen oder
Emulsionen strahlenhärtbarer Zusammensetzungen ver-
wendet.

wobei bedeuten:
AC einen Acryloyl- oder Methacryloylrest,
x,y gleich oder verschieden, jeweils eine Zahl von 2 bis 5,
T mindestens einen 3- bis 6wertigen Rest einer oxalkylierten
3- bis 6wertigen aliphatischen gesättigten Alkohols, der Rest
ist formal gebildet aus dem vorgenannten Alkohol, vermin-
dert um die aktiven Wasserstoffatome in den Hydroxylgrup-
pen,
D einen 2wertigen Rest einer gesättigten oder ungesättigten
aliphatischen C₃-C₁₀-Dicarbonsäure oder einer cycloaliphati-
schen, araliphatischen oder aromatischen C₆-C₁₀-Dicarbon-
säure, oder deren Mischungen, der Rest ist formal gebildet
aus der vorgenannten Dicarbonsäure, vermindert um die
HO-Gruppen in den Carboxylgruppen, und
P einen Rest der allgemeinen Formel (II)



DE 3241264 A1

ORIGINAL INSPECTED

BUNDESDRUCKEREI 03.84 408 019/339

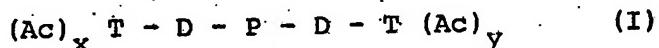
17/70

DE 3241264 A1

- 29 -

Patentansprüche

1. (Meth)Acryloylgruppen enthaltende Polyester der allgemeinen idealisierten Formel (I)



5 wobei bedeuten:

Ac einen Acryloyl- oder Methacryloylrest,

x,y gleich oder verschieden, jeweils eine Zahl von 2 bis 5,

10 T mindestens einen 3- bis 6-wertigen Rest eines oxalkylierten 3- bis 6-wertigen aliphatischen gesättigten Alkohols, der Rest ist formal gebildet aus dem vorgenannten Alkohol, vermindert um die aktiven Wasserstoffatome in den Hydroxylgruppen,

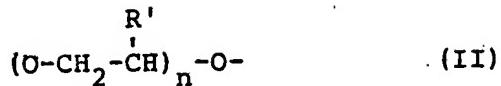
15 D einen 2-wertigen Rest einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen C₃-C₁₀-Dicarbon-säure oder einer cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen C₈-C₁₀-Dicarbon-säure, oder deren Mischungen, der Rest ist formal gebildet aus der vorgenannten Dicarbon-säure, vermindert um die HO-Gruppen in den Carboxylgruppen, und

p einen Rest der allgemeinen Formel (II)

09.11.87

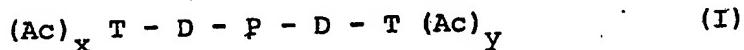
2

- 20 -



mit R' = H oder CH_3 oder deren Mischungen und
n = eine Zahl von 8 bis 100.

2. Verwendung der Polyester der Formel I gemäß Anspruch
5 1 als strahlenhärtbares, oberflächenaktives Mittel in
wäßrigen Dispersionen oder Emulsionen strahlenhärt-
barer Zusammensetzungen.
- 10 3. Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acryloylgruppen
enthaltenden Polyestern durch Schmelzkondensation,
azeotrope Veresterung, Umesterung oder Alkoholyse,
dadurch gekennzeichnet, daß Polyester der allgemei-
nen idealisierten Formel (I)



wobei bedeuten:

- 15 Ac einen Acryloyl- oder Methacryloylrest,
x,y gleich oder verschieden, jeweils eine Zahl von
2 bis 5,
T mindestens einen 3- bis 6-wertigen Rest eines
oxalkylierten 3- bis 6-wertigen aliphatischen
gesättigten Alkohols, der Rest ist formal ge-
bildet aus dem vorgenannten Alkohol, vermin-
dert um die aktiven Wasserstoffatome in den

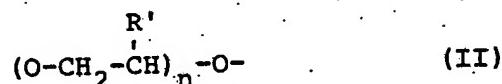
Le A 21 891

BAD ORIGINAL

Hydroxylgruppen,

D einen 2-wertigen Rest einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen C₃-C₁₀-Dicarbonsäure oder einer cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen C₈-C₁₀-Dicarbonsäure, oder deren Mischungen, der Rest ist formal gebildet aus der vorgenannten Dicarbonsäure, vermindert um die HO-Gruppen in den Carboxylgruppen, und

10 P einen Rest der allgemeinen Formel (II)



mit R' = H oder CH₃ oder deren Mischungen und n = eine Zahl von 8 bis 100, durch stufenweise Kondensation von

- 15 a) 1 HO-Äquivalent dem Rest P entsprechender Polyalkylenglykole,
- b) 2 COOH-Äquivalente dem Rest D entsprechender Dicarbonsäuren,
- c) 3 bis 6 HO-Äquivalente dem Rest T entsprechender 3- bis 6-wertiger aliphatischer, oxalkylierter Alkohole und

d) 2 bis 5 COOH-Äquivalenzen (Meth)Acrylsäure
in der Reihenfolge

- 1.) Vorkondensat aus a)+b), anschließend +c)
und daran anschließend +d) oder Vorkonden-
sat aus a)+b) und anschließend Mischung
aus c) + d),
- 5
- 2.) Vorkondensat aus c)+d), anschließend +b)
und daran anschließend +a) oder Vorkonden-
sat aus c)+d) und anschließend Mischung
aus b)+a) oder
- 10
- 3.) Vorkondensat aus a)+b) und Vorkondensat
aus c)+d)

erhalten werden.

00000000

5

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Fr/ABC

8. Nov. 1982

(Meth)Acryloylgruppen enthaltende Polyester und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft neue (Meth)Acryloylgruppen enthaltende, strahlenhärtbare Polyester. Sie besitzen oberflächenaktive Eigenschaften und werden daher mit Vorteil bei der Herstellung wässriger Dispersionen oder Emulsionen von strahlenhärtbaren (Meth)Acryloylgruppen enthaltenden Präpolymeren eingesetzt.

5 Dabei kann auf die Mitverwendung üblicher, externer oberflächenaktiver Mittel und reaktiver, strahlenhärtbarer Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel verzichtet werden.

10 Lösungsmittelfreie, strahlungshärtende Bindemittelsysteme gelangen durch ihre Umweltfreundlichkeit zu immer größerer Bedeutung. Die gewünschten Verarbeitungsviskositäten solcher Bindemittelsysteme werden durch Zusatz von copolymerisierbaren Reaktivverdünnern erreicht. Dieses bedeutet aber, daß bei Veränderung der Viskosität durch Zu-

15

satz von Reaktivverdünern sich auch die Eigenschaften der gehärteten Beschichtung ändern. Dieser Nachteil lässt sich durch die Verwendung wäßriger, strahlenhärtbarer Bindemitteldispersionen vermeiden. Ein weiterer Nachteil 5. liegt in der physiologischen Bedenklichkeit vieler, insbesondere niedermolekularer, reaktiver Verdünnungsmittel.

Wäßrige, strahlungshärtende Bindemitteldispersionen sind an sich bekannt. So werden in der DE-OS 2 853 921 (US-PS 4 287 039) strahlungshärtbare, wäßrige Bindemittel-dispersionen beschrieben, die aus Wasser, mindestens einem polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen enthaltenden Präpolymeren, einem externen Dispergierhilfsmittel und einem Photoinitiator bestehen. Die Herstellung der Dispersionen erfolgt dadurch, daß das in einem inerten organischen Lösungsmittel gelöste Präpolymere mit Hilfe von Dispergiermitteln wie Polyvinylalkoholen und/oder Vinylpyrrolidon-Vinylester-Copolymeren in Wasser dispergiert wird. Anschließend wird das organische Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Da nicht ausgeschlossen 10 werden kann, daß Wasser mit überdestilliert, speziell dann, wenn die Lösungsmittel mit Wasser azeotrop Ge- mische bilden, können die Lösungsmittel ohne eine aufwen-dige Aufarbeitung nicht wieder verwendet werden. Ein wei- 15 terer wesentlicher Nachteil dieser Dispersionen besteht darin, daß die wasserlöslichen Dispergatoren nicht copoly- 20 merisieren und damit den Grad der erreichbaren Wasser-festigkeit der gehärteten Beschichtung im allgemeinen 25 herabsetzen.

Le A 21 891

- 3 -

Weiter sind anionisch wässrige Dispersionen mit selbst-emulgierenden Bindemitteln durch die US-PS 4 033 920 bekannt geworden. Die Selbstemulgierbarkeit der Bindemittel wird durch Neutralisation von freien Carboxylgruppen der Bindemittel mit Basen wie Alkalilaugen oder Aminen erreicht. Solche Bindemitteldispersionen weisen jedoch verschiedene Nachteile auf. So können Estergruppen enthaltende Bindemittel durch Verseifung abgebaut werden; Neutralisationsmittel wie Ammoniak und Amine können beim Verdampfen des Wassers mit verflüchtigt werden und führen zu Geruchsbelästigungen; in der Lackschicht verbliebene Alkalionen können die Wasserfestigkeit der gehärteten Beschichtung herabsetzen; Amine in der Lackschicht können deren Vergilbung fördern. Von Nachteil ist auch die verdickende Wirkung, die solche ionische Gruppen enthaltenden Bindemittel in Wasser verursachen.

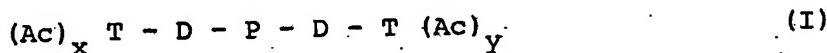
Aus der DE-OS 29 23 338 (US-PS 4 303 567) ist es bekannt, α, β -ethylenisch ungesättigte, in Wasser dispergierbare bzw. als Dispergatoren (Emulgatoren) wirkende Polyester dadurch herzustellen, daß man Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von 250 bis 2000 in das Polyester-Molekül einkondensiert. Als endständige Gruppen können die dort beschriebenen Emulgatorpolyester β, γ -ethylenisch ungesättigte Alkohole, z.B. Trimethylolpropandiallylether, einkondensiert enthalten. Gemäß DE-OS 2 804 216 (US-PS 4 281 068) werden derartige Emulgatorpolyester zum Dispergieren anderer ungesättigter Polyester eingesetzt und die erhaltenen wässrigen Dispersionen für dünnenschichtige Überzüge von Holz oder holzähnlichen Stoffen verwendet, wobei die Aushärtung der

Bindemittel durch UV-Strahlung erfolgt. Ein Nachteil der beschriebenen Emulgatorpolyester liegt darin, daß sie nicht allgemein als Emulgatoren (Dispergatoren) einsetzbar sind. So eignen sie sich beispielsweise nicht zum Emulgieren von (Meth)Acryloylgruppen enthaltenden Polyurethanpräpolymeren, weil schon nach kurzer Zeit Gelierung der Emulsion eintritt (siehe Vergleichsversuch 1 vorliegender Anmeldung). (Meth)-Acryloylgruppen enthaltende Polyester können zwar mittels der oben beschriebenen Emulgatorpolyester in Wasser dispergiert werden, jedoch kann nach der Aushärtung mit UV-Strahlung an den Filmen - verglichen mit UV gehärteten Filmen aus nur (Meth)Acryloylgruppen enthaltenden Polyestern - eine Verschlechterung der Filmhärte festgestellt werden (siehe Vergleichsversuch 2 vorliegender Anmeldung).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, strahlungshärtbare Polyester bereitzustellen, die sich zum Dispergieren (Emulgieren) von strahlungshärtbaren, vorzugsweise (Meth)Acryloylgruppen enthaltenden Präpolymeren in Wasser eignen. Dabei sollte auf die Mitverwendung üblicher, externer Dispergatoren (Emulgatoren) verzichtet werden können, ebenso auf die Mitverwendung reaktiver Verdünnungsmittel und/oder üblicher Lösungsmittel, die oft bei der Herstellung von Dispersionen (Emulsionen) als Hilfsmittel eingesetzt werden. Die aus den Dispersionen erhaltenen, strahlengehärteten Filme sollten eine gute Wasserfestigkeit und mindestens die gleichen mechanischen Werte, z.B. Härte, aufweisen wie Filme aus den reinen strahlungshärteten Präpolymeren.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß Polyester bereitgestellt wurden, die formal als Kondensationsprodukte von 1 Mol eines Polyethylen- und/oder Polypropylenglykolethers mit Molgewichten M_n von etwa 370-6000, 2 Mol einer Dicarbonsäure und 2 Mol eines oxalkylierten, teil(meth)acryloylierten drei- bis sechswertigen gesättigten Alkohols aufgefaßt werden können.

- Polyester ähnlicher Struktur sind aus der DE-OS 2 251 612, Beispiel 5. (US-PS 4 001 097, Beispiel 5) bekannt, wo beispielweise zunächst 1 Mol Diethylenglykol und 2 Mol Tetrahydrophthalsäureanhydrid umgesetzt und anschließend mit 2 Mol Trimethylolpropan und 4 Mol Acrylsäure kondensiert werden. Sie werden als solche oder in Abmischung mit anderen Oligo(meth)acrylaten, Polymeren, reaktiven Verdünnern oder Lösungsmitteln als Beschichtungsmaterial, Überzugsmittel oder Formmassen eingesetzt und durch ionisierende Strahlung gehärtet. Als Emulgatorpolyester wie die erfindungsgemäßen Polyester sind sie ungeeignet, wie der Vergleichsversuch 3 in vorliegender Anmeldung zeigt.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit (Meth)Acryloylgruppen enthaltende Polyester der allgemeinen idealisierten Formel (I)



worin bedeuten:

DRG. 11.10.82

10

- A -

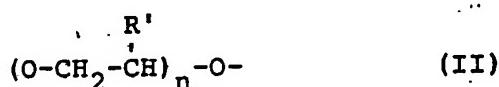
Ac einen Acryloyl- oder Methacryloylrest,

x, y gleich oder verschieden, jeweils eine Zahl
von 2 bis 5,

T 5 mindestens einen 3- bis 6-wertigen Rest
eines oxalkylierten 3- bis 6-wertigen ali-
phatischen gesättigten Alkohols, der Rest
ist formal gebildet aus dem vorgenannten
Alkohol, vermindert um die aktiven Wasser-
stoffatome in den Hydroxylgruppen,

D 10 einen 2-wertigen Rest einer gesättigten
oder ungesättigten aliphatischen C₃-C₁₀-
Dicarbonsäure oder einer cycloaliphatischen,
araliphatischen oder aromatischen C₈-C₁₀-
Dicarbonsäure, oder deren Mischungen, der
Rest ist formal gebildet aus der vorge-
nannten Dicarbonsäure, vermindert um die
HO-Gruppen in den Carboxylgruppen, und

P 15 einen Rest der allgemeinen Formel (II)



20 mit R' = H oder CH₃ oder deren Mischungen
und n = eine Zahl von 8 bis 100.

Le A 21 891

000-11-000

- 11 -

Unter oxalkylierten 3- bis 6-wertigen aliphatischen Alkoholen werden oxethylierte und/oder oxpropylierte 3- bis 6-wertige aliphatische Alkohole verstanden, wobei pro Hydroxylgruppe des Alkohols durchschnittlich mindestens 1 Mol Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten addiert worden sind. Die oxethylierten Produkte sind bevorzugt.

5 Vorzugsweise bedeuten in Formel (I):

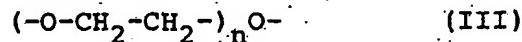
Ac einen Acryloylrest,

10 x,y gleich oder verschieden, jeweils eine Zahl von 2 bis 3,

T mindestens einen Rest eines 3- oder 4-wertigen oxethylierten aliphatischen gesättigten Alkohols, wobei pro Hydroxylgruppe des Alkohols 1 bis 3 Mol Ethylenoxideinheiten addiert worden sind,

15 D einen 2-wertigen Rest einer aliphatischen gesättigten oder ungesättigten C₄-C₁₀-Dicarbonsäure oder deren Mischungen und

P einen Rest der Formel (III)



20 mit n = 8 bis 100.

Insbesondere bedeuten in Formel (I):

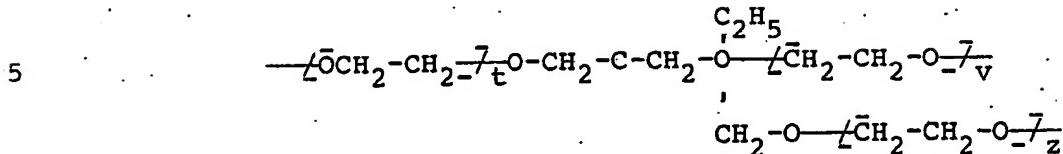
- 8 -

Ac einen Acryloylrest

x 2

y 2

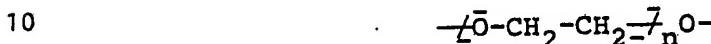
T den Rest



mit $t+v+z =$ eine Zahl von 3 bis 6, insbesondere
3 bis 4,5,

D Maleoyl, Fumaroyl oder deren Mischungen und

P den Rest



mit n = eine Zahl von 8 bis 40.

Namentlich seien folgende 3- bis 6-wertige aliphatische gesättigte Alkohole beispielsweise genannt:

15 Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Penta-
erythrit, Dipentaerythrit, Erythrit, Sorbit, vorzugs-
weise Trimethylolpropan und Pentaerythrit, insbesondere
Trimethylolpropan.

Le A 21 891

13
- 8 -

Als Dicarbonsäuren, die für die Herstellung der erfundungsgemäßen Polyester in Frage kommen, seien beispielsweise genannt: Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Chlormaleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Hexahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäuren, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Phthalsäure oder die Anhydride vorgenannter Dicarbonsäuren, Isophthalsäure, Terephthalsäure, vorzugsweise Maleinsäure, Fumarsäure.

Die dem Rest P der Formel I entsprechenden Alkohole sind bekannte Ethylenglykole und/oder Propylenglykole mit einem Oxethylierungs- bzw. Oxpropylierungsgrad von durchschnittlich 7 bis 99. Unter Oxethylierungs- bzw. Oxpropylierungsgrad ist die durchschnittliche Zahl der Mole Ethylenoxid bzw. Propylenoxid zu verstehen, die an ein Mol Ethylenglykol bzw. 1,2-Propylenglykol angelagert worden sind. Bevorzugt sind die oxethylierten Ethylenglykole mit einem Oxethylierungsgrad von 7 bis 39.

Die dem Rest $(Ac)_{x(y)}^T$ entsprechenden teil(meth)acryloylierten, oxalkylierten 3- bis 6-wertigen Alkohole (Polyole) werden nach bekannten Verfahren hergestellt, z.B. durch Veresterung des oxalkylierten Polyols mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Mischungen, durch Umesterung geeigneter Acrylsäureester oder Methacrylsäureester oder deren Mischungen mit oxalkyliertem Polyol oder durch Umsetzung eines Acrylsäurehalogenids oder Methacrylsäurehalogenids oder deren Mischungen mit ox-